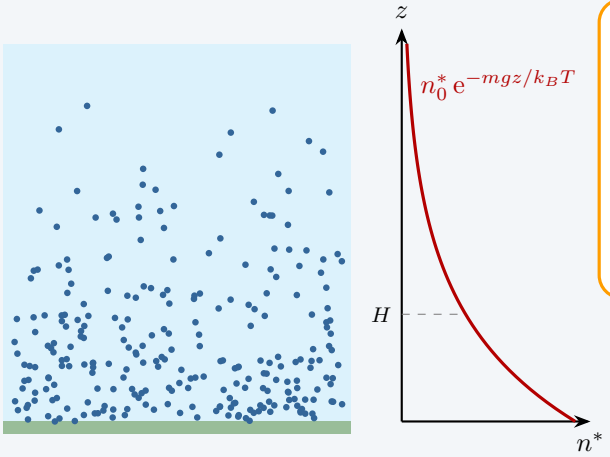
LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

Classes préparatoires aux grandes écoles
MP — Physique-chimie
Année 2026-2027

T2 THERMODYNAMIQUE

Facteur de Boltzmann

Échelles micro, méso et macroscopique — Atmosphère isotherme — Poids de Boltzmann — Particule indépendante et thermostat — Comparaison de $k_B T$ aux écarts d'énergie — Sédimentation et centrifugation



> *Je suis conscient de n'être qu'un individu luttant faiblement contre le courant de l'époque.*
>
> — Ludwig Boltzmann, *Leçons sur la théorie des gaz*, avant-propos du tome II (1898)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Facteur de Boltzmann »

T2 — Facteur de Boltzmann

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Situer les échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique et donner les ordres de grandeur associés.
- Établir la loi de l'atmosphère isotherme et l'interpréter avec le poids de Boltzmann.
- Exprimer la densité de probabilité de l'altitude d'une molécule (normalisation, altitude moyenne).
- Énoncer la loi de Boltzmann pour une particule indépendante en équilibre avec un thermostat et exploiter un rapport de probabilités.
- Comparer $k_B T$ à des écarts d'énergie et estimer les conséquences d'une variation de température.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. Le facteur de Boltzmann est introduit **de manière inductive** à partir de l'atmosphère isotherme (statique des fluides de MPSI), puis généralisé ; le chapitre T3 l'exploite pour les systèmes à spectre discret d'énergies et les capacités thermiques. La simulation PhysioNova « Facteur de Boltzmann » montre la répartition de particules entre des niveaux d'énergie quand on fait varier la température.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Du microscopique au macroscopique . . . 3
I.1 Trois échelles . . . 3
I.2 États microscopiques et probabilités . . . 3
II Le modèle de l'atmosphère isotherme . . . 4
II.1 Loi du nivellement barométrique . . . 4
II.2 Interprétation probabiliste : le poids de Boltzmann . . . 4
III Généralisation : loi de Boltzmann . . . 6
III.1 Particule indépendante en équilibre avec un thermostat . . . 6
III.2 Rapport de probabilités . . . 6
III.3 Comparer $k_B T$ aux écarts d'énergie . . . 7
III.4 Sensibilité à la température . . . 8
IV Applications : sédimentation et centrifugation . . . 9
IV.1 Équilibre de sédimentation . . . 9
IV.2 Centrifugation . . . 9
V Synthèse . . . 10
VI Exercices d'approfondissement . . . 10
VII Classiques des concours . . . 11

I Du microscopique au macroscopique

I.1 Trois échelles

Définition — Échelles de description R

- **Microscopique** ($\sim 10^{-10}\,\mathrm{m}$, taille d'une molécule) : chaque particule est décrite par sa position et sa vitesse (description classique) ou par sa fonction d'onde et son niveau d'énergie (description quantique).
- **Mésoscopique** ($\sim 1\,\mu\mathrm{m}$) : volume petit devant les dimensions du système, assez grand pour contenir un très grand nombre de particules ; on y définit par des moyennes la masse volumique, la pression, la température « locales ».
- **Macroscopique** ($\sim 1\,\mathrm{m}$) : celle des grandeurs d'état P, V, T, U, S… de la thermodynamique classique.

Ordres de grandeur

Nombre de molécules dans $1\,\mathrm{g}$ de matière	$\sim 10^{22}$ à 10^{23}
Taille d'une petite molécule ; distance intermoléculaire (liquide, solide)	$\sim 0{,}3\,\mathrm{nm}$
Distance intermoléculaire dans un gaz à $1\,\mathrm{bar}$ et $300\,\mathrm{K}$ ($n^* = \frac{P}{k_B T} = 2{,}4 \times 10^{25}\,\mathrm{m}^{-3}$)	$\sim 3\,\mathrm{nm}$
Molécules dans $1\,\mu\mathrm{m}^3$: gaz ; eau liquide	$2{,}4 \times 10^7$; $3{,}3 \times 10^{10}$
Libre parcours moyen dans l'air ambiant	$\sim 0{,}1\,\mu\mathrm{m}$

I.2 États microscopiques et probabilités

Un **macro-état** (défini par quelques grandeurs macroscopiques) est compatible avec un nombre gigantesque de **micro-états** (configurations détaillées des particules), entre lesquels le système passe sans cesse sous l'effet de l'agitation thermique. On ne peut ni ne veut suivre chaque particule : on raisonne en **probabilités**.

Définition — Probabilité et valeur moyenne R

La probabilité P_α d'un micro-état α est la fraction du temps que le système passe dans cet état, évaluée sur une durée longue devant les temps microscopiques ; c'est aussi la probabilité de le trouver dans cet état à un instant quelconque. Elle vérifie $\sum_\alpha P_\alpha = 1$. Une grandeur X, de valeur X_α dans l'état α, a pour valeur moyenne $\langle X \rangle = \sum_\alpha P_\alpha X_\alpha$; ses fluctuations sont mesurées par l'écart quadratique moyen $\Delta X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}$.

L'objectif de la thermodynamique statistique est de **déduire les propriétés macroscopiques** (énergie interne, capacité thermique, répartition dans un champ de forces…) **des propriétés microscopiques** des constituants. La question centrale de ce chapitre est : à l'équilibre à la température T, avec quelle probabilité une particule occupe-t-elle un état d'énergie donnée ?

II Le modèle de l'atmosphère isotherme

II.1 Loi du nivellement barométrique

Atmosphère isotherme R D

On modélise l'atmosphère par un gaz parfait de masse molaire M, en équilibre à la température T uniforme, dans le champ de pesanteur $\vec{g} = -g\vec{u}_z$ uniforme. Alors

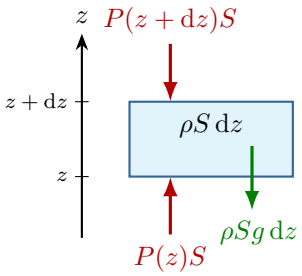
$$P(z) = P_0\,\mathrm{e}^{-z/H} \qquad n^*(z) = n_0^*\,\mathrm{e}^{-z/H} \qquad H = \frac{RT}{Mg} = \frac{k_B T}{mg}$$

où $m = \frac{M}{N_A}$ est la masse d'une molécule, $k_B = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ la constante de Boltzmann, et H la **hauteur caractéristique** (ou hauteur d'échelle) : la pression est divisée par e quand on s'élève de H.

Démonstration. La tranche de gaz comprise entre z et $z + \mathrm{d}z$, de section S, est à l'équilibre sous son poids $-\rho S g\,\mathrm{d}z\,\vec{u}_z$ et les forces de pression $P(z)S\vec{u}_z$ et $-P(z+\mathrm{d}z)S\vec{u}_z$. En projetant : $\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z} = -\rho g$ (loi de la statique des fluides). Pour un gaz parfait, $\rho = \frac{PM}{RT}$, d'où

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z} = -\frac{Mg}{RT}P = -\frac{P}{H}, \qquad P(z) = P_0\,\mathrm{e}^{-z/H}.$$

Comme $P = n^* k_B T$ avec T uniforme, la densité particulaire n^* suit la même loi.



Ordres de grandeur

Air ($M = 29\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) : $H = 8{,}0\,\mathrm{km}$ à $273\,\mathrm{K}$, $8{,}4\,\mathrm{km}$ à $288\,\mathrm{K}$. Sur $10\,\mathrm{m}$, la pression varie de $1{,}2\times10^{-3}$ en valeur relative : dans un récipient de laboratoire, la pression d'un gaz est uniforme. Pour une molécule d'air, $\frac{mg\times 1\,\mathrm{m}}{k_B T} \approx 1{,}1 \times 10^{-4}$ à $300\,\mathrm{K}$: l'énergie potentielle de pesanteur sur un mètre est minuscule devant $k_B T$.

Remarque

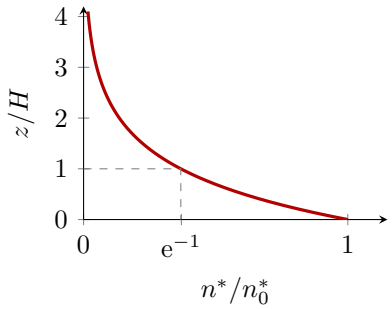
Validité. L'atmosphère réelle n'est pas isotherme : dans la troposphère (jusqu'à $11\,\mathrm{km}$ environ), la température décroît d'environ $6{,}5\,\mathrm{K\cdot km^{-1}}$. Le modèle isotherme reste une bonne approximation sur quelques kilomètres (voir les classiques). Il suppose aussi un mélange de composition uniforme (brassage), ce qui est vrai jusqu'à $100\,\mathrm{km}$ environ.

II.2 Interprétation probabiliste : le poids de Boltzmann

La fraction des molécules situées entre z et $z + \mathrm{d}z$ est proportionnelle à $n^*(z)\,\mathrm{d}z$. C'est aussi la **probabilité** pour qu'une molécule donnée, suivie au cours du temps, se trouve à cette altitude :

$$\mathrm{d}P(z) = A\,\exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)\mathrm{d}z = A\,\exp\left(-\frac{E_p(z)}{k_B T}\right)\mathrm{d}z,$$

où $E_p(z) = mgz$ est l'énergie potentielle de pesanteur de la molécule.



Définition — Facteur et poids de Boltzmann R

Le **facteur de Boltzmann** est $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$. Dans l'atmosphère isotherme, la probabilité qu'une molécule ait une altitude comprise entre z et $z+\mathrm{d}z$ est proportionnelle au facteur de Boltzmann de son énergie potentielle : $\mathrm{d}P = A\,\mathrm{e}^{-E_p(z)/k_B T}\mathrm{d}z$ est le **poids de Boltzmann**.

Normalisation et altitude moyenne R D

Pour une colonne de hauteur infinie, la condition $\int_0^\infty \mathrm{d}P = 1$ donne $A = \frac{1}{H}$:

$$\mathrm{d}P(z) = \frac{1}{H}\,\mathrm{e}^{-z/H}\,\mathrm{d}z \qquad \langle z\rangle = H \qquad \langle E_p\rangle = mg\langle z\rangle = k_B T$$

Démonstration. $\int_0^\infty \mathrm{e}^{-z/H}\mathrm{d}z = H$, d'où $A = \frac{1}{H}$. Puis $\langle z\rangle = \int_0^\infty z\,\frac{\mathrm{e}^{-z/H}}{H}\mathrm{d}z = H$ (intégration par parties). L'énergie potentielle moyenne d'une molécule vaut $mgH = k_B T$: la hauteur d'échelle est l'altitude à laquelle l'énergie potentielle égale l'énergie thermique $k_B T$.

Deux tendances antagonistes R

- L'**énergie potentielle** favorise les états de basse énergie : les molécules « tombent ».
- L'**agitation thermique**, d'énergie caractéristique $k_B T$, les disperse vers les états d'énergie plus élevée.

La répartition d'équilibre résulte de la compétition : un état d'énergie E est d'autant moins probable que $\frac{E}{k_B T}$ est grand. Quand T augmente, H augmente : l'atmosphère « gonfle ».

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 Pression au sommet de l'Everest ✦✧✧✧✧

On modélise l'atmosphère par de l'air ($M = 29{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) isotherme à $T = 288\,\mathrm{K}$, avec $P_0 = 1{,}013\,\mathrm{bar}$ au niveau de la mer et $g = 9{,}81\,\mathrm{m\cdot s^{-2}}$.

Q-1) Calculer la hauteur caractéristique H.

Q-2) En déduire la pression au sommet de l'Everest ($8849\,\mathrm{m}$). La valeur mesurée est d'environ $0{,}34\,\mathrm{bar}$; commenter.

Q-3) À quelle altitude se trouve la moitié de la masse de l'atmosphère ?

Q-4) L'atmosphère de Mars est formée de CO_2 ($M = 44{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) à environ $210\,\mathrm{K}$, avec $g_{\text{Mars}} = 3{,}71\,\mathrm{m\cdot s^{-2}}$. Calculer sa hauteur d'échelle et le rapport des pressions entre le sommet d'Olympus Mons ($21{,}9\,\mathrm{km}$ au-dessus du niveau de référence) et ce niveau.

EXERCICE 2 Probabilité de trouver une molécule en altitude ✦✦✧✧✧

On suit une molécule de diazote ($M = 28\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) dans une atmosphère isotherme à $300\,\mathrm{K}$, supposée infinie.

Q-1) Calculer H. Quelle est la probabilité que la molécule soit à une altitude supérieure à $10\,\mathrm{km}$? supérieure à $50\,\mathrm{km}$?

Q-2) Calculer la probabilité qu'elle soit dans la tranche $[0;100\,\mathrm{m}]$. Comparer à $\frac{100\,\mathrm{m}}{H}$ et commenter.

III Généralisation : loi de Boltzmann

III.1 Particule indépendante en équilibre avec un thermostat

Loi de Boltzmann (admise) R

Soit une particule **indépendante** (ses interactions avec les autres particules sont négligeables dans le calcul de son énergie), en équilibre avec un **thermostat** à la température T (le reste du système, ou le milieu extérieur, avec lequel elle échange de l'énergie). La probabilité qu'elle occupe un état quantique (non dégénéré) d'énergie E_i est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

$$P_i = A \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = A\,\mathrm{e}^{-\beta E_i} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

La constante A est fixée par la normalisation $\sum_i P_i = 1$ (chapitre T3).

Remarque

Description classique ou quantique. En mécanique quantique, l'énergie d'une particule confinée ne prend que des valeurs discrètes E_i (spectre discret, MPSI) : la loi s'applique aux états. Dans l'atmosphère, la position varie continûment : on écrit une **densité** de probabilité, $\mathrm{d}P = A\,\mathrm{e}^{-E(z)/k_B T}\mathrm{d}z$. Les deux points de vue se rejoignent quand les niveaux sont très serrés devant $k_B T$ (chapitre T3, approximation classique).
Niveaux dégénérés (hors programme). Si g_i états distincts ont la même énergie E_i, la probabilité d'occuper le **niveau** E_i vaut $g_i A\,\mathrm{e}^{-E_i/k_B T}$. Le programme se limite aux niveaux non dégénérés.

III.2 Rapport de probabilités

Rapport des populations de deux états R D

Pour deux états d'énergies $E_1 < E_2$, la constante A disparaît du rapport :

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\langle N_2\rangle}{\langle N_1\rangle} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)$$

où $\langle N_i\rangle = N P_i$ est la population moyenne de l'état i dans un système de N particules indépendantes.

- $E_2 - E_1 \gg k_B T$: l'état supérieur est pratiquement vide ; le degré de liberté correspondant est « gelé ».
- $E_2 - E_1 \ll k_B T$: les deux états sont presque également peuplés.
- À l'équilibre, et à toute température, l'état d'énergie la plus basse est le plus peuplé.

Démonstration. Il suffit de faire le rapport $\frac{A\,\mathrm{e}^{-\beta E_2}}{A\,\mathrm{e}^{-\beta E_1}}$. On retrouve l'atmosphère : $\frac{n^*(z_2)}{n^*(z_1)} = \mathrm{e}^{-mg(z_2-z_1)/k_B T}$.

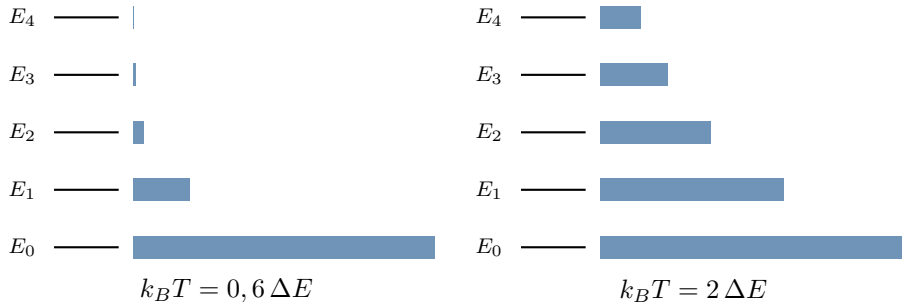


Fig. 1 : Populations relatives (longueur des barres, normalisée à celle du fondamental) de niveaux équidistants d'écart ΔE, à deux températures. Le fondamental reste toujours le plus peuplé ; les populations s'égalisent quand T augmente.

Remarque

Inversion de population. Un état excité plus peuplé qu'un état inférieur correspond formellement à une « température négative ». Ce n'est pas un état d'équilibre thermique : on l'obtient en apportant de l'énergie par un procédé sélectif (pompage optique ou électrique), et c'est le principe du laser.

III.3 Comparer k_BT aux écarts d'énergie

☞ Méthode — Un degré de liberté est-il actif ? M

1. Évaluer k_BT : $4{,}1 \times 10^{-21}\,\text{J} \approx 26\,\text{meV} \approx \frac{1}{40}\,\text{eV}$ à $300\,\text{K}$; par mole, $RT = 2{,}5\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
2. Évaluer l'écart ΔE entre le niveau fondamental et le premier niveau excité du degré de liberté étudié.
3. Conclure : $\frac{\Delta E}{k_BT} \gg 1$ (au-delà de 5 à 10) : niveau excité vide, mouvement gelé ; $\frac{\Delta E}{k_BT} \ll 1$: niveaux peuplés à peu près également, comportement classique ; $\frac{\Delta E}{k_BT} \sim 1$: situation intermédiaire, très sensible à T.
4. Une température caractéristique $\theta = \frac{\Delta E}{k_B}$ résume la comparaison : le degré de liberté est actif pour $T \gg \theta$.

Ordres de grandeur

Phénomène	Écart ΔE typique	À $300\,\text{K}$ ($k_BT = 26\,\text{meV}$)
Excitation électronique d'un atome	1 à $10\,\text{eV}$	gelée ($\theta \sim 10^4$ à $10^5\,\text{K}$)
Vibration d'une molécule diatomique	$0,1$ à $0{,}5\,\text{eV}$	gelée ou presque ($\theta \sim 10^3\,\text{K}$)
Rotation d'une molécule (sauf H_2)	$0,1$ à $1\,\text{meV}$	largement excitée ($\theta \sim 1$ à $10\,\text{K}$)
Spin électronique dans $B = 1\,\text{T}$	$0{,}12\,\text{meV}$	niveaux presque équipeuplés
Molécule d'air élevée de $1\,\text{m}$	$3 \times 10^{-6}\,\text{meV}$	effet négligeable
Liaison hydrogène ; liaison covalente	$\sim 0{,}2\,\text{eV}$; $\sim 4\,\text{eV}$	stable ; très stable

III.4 Sensibilité à la température

Effet d'une variation de température R D

Le rapport $r = \frac{P_2}{P_1} = \mathrm{e}^{-\Delta E/k_B T}$ vérifie

$$\frac{\mathrm{d}r}{r} = \frac{\Delta E}{k_B T}\,\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

Lorsque $\Delta E \gg k_B T$, une petite variation relative de température entraîne une variation relative **beaucoup plus grande** de la population excitée : les phénomènes « activés » (vitesse des réactions chimiques, loi d'Arrhenius ; conductivité des semi-conducteurs ; évaporation) sont très sensibles à T.

Démonstration. $\ln r = -\frac{\Delta E}{k_B T}$, d'où $\frac{\mathrm{d}r}{r} = \frac{\Delta E}{k_B T^2}\mathrm{d}T$.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Le facteur de Boltzmann contient $-\frac{E}{k_B T}$: le signe moins est essentiel (les états de haute énergie sont **moins** probables). Pour un niveau d'énergie négative ($-\varepsilon$), le facteur $\mathrm{e}^{+\varepsilon/k_B T}$ est supérieur à 1 : c'est normal.
- Comparer des grandeurs de même nature : énergie **par particule** avec $k_B T$, énergie **molaire** avec RT.
- Une augmentation de T n'augmente pas toutes les probabilités : elle diminue celle du fondamental et augmente celles des états excités.
- La loi de Boltzmann ne s'applique qu'à l'**équilibre**, pour des particules **indépendantes** en contact avec un thermostat.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 — **Sensibilité d'une population excitée** ✦✧✧✧✧

Un état excité est situé $\Delta E = 0{,}100\,\mathrm{eV}$ au-dessus du fondamental.

Q-1) Calculer le rapport des populations à $300\,\mathrm{K}$ et à $330\,\mathrm{K}$.

Q-2) Retrouver l'ordre de grandeur de la variation relative à l'aide de la formule différentielle du cours. Pourquoi l'accord n'est-il qu'approximatif ?

EXERCICE 4 — **Vibrations moléculaires gelées ou non** ✦✧✧✧✧

L'écart entre les deux premiers niveaux de vibration vaut $0{,}289\,\mathrm{eV}$ pour N_2 et $0{,}0266\,\mathrm{eV}$ pour I_2 (molécule lourde à liaison faible).

Q-1) Calculer les températures caractéristiques $\theta = \frac{\Delta E}{k_B}$.

Q-2) Calculer le rapport des populations des deux premiers niveaux à $300\,\mathrm{K}$ et à $1000\,\mathrm{K}$ pour chaque molécule. Conclure.

EXERCICE 5 Atomes d'hydrogène excités dans une étoile ✦✦✧✧✧

Le premier niveau excité de l'atome d'hydrogène est situé $10{,}2\,\mathrm{eV}$ au-dessus du fondamental et comporte 4 états de même énergie (contre 1 pour le fondamental, spin non compté).

Q-1) Exprimer le rapport $\frac{N_2}{N_1}$ des nombres d'atomes dans ces deux niveaux à la température T, en tenant compte des dégénérescences.

Q-2) Calculer ce rapport à la surface du Soleil ($5800\,\mathrm{K}$) et à la surface de Véga ($9600\,\mathrm{K}$). Pourquoi les raies de Balmer, qui partent du niveau 2, sont-elles intenses dans les étoiles de type Véga ?

EXERCICE 6 Thermistance et loi d'Arrhenius ✦✦✧✧✧

Q-1) Dans un semi-conducteur pur, la densité de porteurs est proportionnelle à $\exp\left(-\frac{E_g}{2k_BT}\right)$. Pour le silicium ($E_g = 1{,}12\,\mathrm{eV}$), de quel facteur la conductivité est-elle multipliée entre $300\,\mathrm{K}$ et $310\,\mathrm{K}$ (on néglige les autres dépendances en T) ?

Q-2) La constante de vitesse d'une réaction suit la loi d'Arrhenius $k = k_0\,\mathrm{e}^{-E_a/RT}$. Pour $E_a = 50\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, calculer le rapport des constantes à $35\,^\circ\mathrm{C}$ et $25\,^\circ\mathrm{C}$. Interpréter $\mathrm{e}^{-E_a/RT}$.

IV Applications : sédimentation et centrifugation

IV.1 Équilibre de sédimentation

Des particules colloïdales (grains de diamètre $\sim 0{,}1$ à $1\,\mu\mathrm{m}$) en suspension dans un liquide sont soumises à leur poids, à la poussée d'Archimède et à l'agitation thermique (mouvement brownien). Leur énergie potentielle effective est $E_p = m_{\text{app}} g z$, avec la **masse apparente** $m_{\text{app}} = (\rho - \rho_\ell)V$.

Répartition de sédimentation R

$$n^*(z) = n_0^* \exp\left(-\frac{(\rho-\rho_\ell)Vgz}{k_BT}\right) \qquad H = \frac{k_BT}{(\rho-\rho_\ell)Vg}$$

Pour des grains micrométriques, H est de quelques dizaines de micromètres : la répartition s'observe au microscope. En 1908, Jean Perrin en déduisit k_B et la constante d'Avogadro : une preuve décisive de l'existence des atomes.

IV.2 Centrifugation

Dans le référentiel d'une centrifugeuse tournant à la vitesse angulaire ω, une particule de masse m à la distance r de l'axe est soumise à la force d'inertie d'entraînement $m\omega^2 r\,\vec{u}_r$, qui dérive de l'énergie potentielle $E_p = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$.

Répartition dans une centrifugeuse R

$$n^*(r) = n^*(0)\exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_BT}\right)$$

Les particules lourdes se concentrent à la périphérie ; deux espèces de masses différentes sont inégalement enrichies : principe de la séparation isotopique par ultracentrifugation et de la séparation des macromolécules en biologie.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 7 Mélange de gaz en altitude ✦✦✧✧✧

On considère (modèle très simplifié) une atmosphère isotherme à $300\,\mathrm{K}$ où chaque constituant se répartit indépendamment des autres selon sa propre hauteur d'échelle.

Q-1) Calculer les hauteurs d'échelle de l'hélium ($4\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) et du diazote ($28\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$).

Q-2) De quel facteur la proportion d'hélium par rapport au diazote est-elle multipliée entre le sol et $100\,\mathrm{km}$?

EXERCICE 8 Centrifugation d'une protéine ✦✦✧✧✧

Une solution aqueuse diluée d'une protéine de masse molaire $M = 10{,}0\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$ et de masse volumique $\rho = 1350\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ est centrifugée à $20\,000\,\mathrm{tr\cdot min^{-1}}$, à $293\,\mathrm{K}$, dans un tube occupant la zone $6{,}0\,\mathrm{cm} < r < 7{,}0\,\mathrm{cm}$. On tient compte de la poussée d'Archimède dans le référentiel tournant.

Q-1) Montrer que l'énergie potentielle effective d'une molécule est $-\frac{1}{2}m\left(1-\frac{\rho_\ell}{\rho}\right)\omega^2 r^2$.

Q-2) Calculer le rapport des concentrations au fond et en haut du tube. Que se passerait-il sans rotation ?

V Synthèse

★ À retenir

- Atmosphère isotherme : $P(z) = P_0 \mathrm{e}^{-z/H}$, $H = \frac{RT}{Mg} = \frac{k_B T}{mg} \approx 8\,\mathrm{km}$.
- Poids de Boltzmann : $\mathrm{d}P(z) = \frac{1}{H}\mathrm{e}^{-mgz/k_BT}\mathrm{d}z$, altitude moyenne H, $\langle E_p\rangle = k_BT$.
- Loi de Boltzmann : pour une particule indépendante en équilibre avec un thermostat, $P_i = A\,\mathrm{e}^{-E_i/k_BT}$; $\frac{P_2}{P_1} = \mathrm{e}^{-(E_2-E_1)/k_BT}$.
- $k_BT \approx 26\,\mathrm{meV}$ à $300\,\mathrm{K}$; $R = N_A k_B$. $\Delta E \gg k_BT$: état excité vide (gelé) ; $\Delta E \ll k_BT$: équipeuplement.
- $\frac{\mathrm{d}r}{r} = \frac{\Delta E}{k_BT}\frac{\mathrm{d}T}{T}$: phénomènes activés très sensibles à T.
- Sédimentation ($m_{\text{app}} = (\rho-\rho_\ell)V$), centrifugation ($E_p = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$).

Pour aller plus loin

Chapitre T3 : on normalise les probabilités sur un spectre discret (fonction de partition $Z = \sum_i \mathrm{e}^{-E_i/k_BT}$), on calcule l'énergie moyenne et ses fluctuations, puis la capacité thermique d'un système à deux niveaux, et l'on établit le théorème d'équipartition qui donne les capacités thermiques des gaz et des solides.

VI Exercices d'approfondissement

EXERCICE 9 Énergie potentielle moyenne d'une colonne finie

Un gaz parfait de molécules de masse m est enfermé dans un cylindre vertical de hauteur h, à la température T. On note $H = \frac{k_B T}{mg}$ et $x = \frac{h}{H}$.

Q-1) Normaliser la densité de probabilité de l'altitude d'une molécule.

Q-2) Montrer que $\langle z \rangle = H\left(1 - \frac{x}{\mathrm{e}^x - 1}\right)$.

Q-3) Étudier les limites $h \ll H$ et $h \gg H$ et les interpréter.

EXERCICE 10 Les grains de Perrin

Une émulsion de grains sphériques de gomme-gutte, de rayon $r = 0{,}212\,\mu\mathrm{m}$ et de masse volumique $\rho = 1194\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$, est en suspension dans l'eau ($\rho_\ell = 1003\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$) à $20\,^\circ\mathrm{C}$. On compte au microscope les grains présents dans un même petit volume, à des hauteurs espacées de $10\,\mu\mathrm{m}$: 100, 83, 69, 57 (moyennes sur de nombreux comptages).

Q-1) Calculer la masse apparente d'un grain.

Q-2) Montrer que les comptages suivent une loi exponentielle et en déduire H.

Q-3) En déduire k_B puis N_A (avec $R = 8{,}314\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$). Comparer à la valeur actuelle.

EXERCICE 11 Résonance magnétique nucléaire

En IRM, les protons de l'eau, de moment magnétique $\mu = 1{,}41 \times 10^{-26}\,\mathrm{J\cdot T^{-1}}$, sont placés dans un champ $B = 1{,}5\,\mathrm{T}$; un proton possède deux états d'énergies $\mp\mu B$ (moment parallèle ou antiparallèle au champ). Le corps humain est à $310\,\mathrm{K}$.

Q-1) Calculer $\frac{2\mu B}{k_B T}$. Conclure sur la répartition des protons entre les deux états.

Q-2) Exprimer puis calculer l'excès relatif $\frac{N_- - N_+}{N}$ de protons dans l'état de basse énergie (on fera un développement limité).

Q-3) Le signal d'IRM est proportionnel à cet excès. Pourquoi les constructeurs cherchent-ils à augmenter B ?

VII Classiques des concours

EXERCICE 12 L'atmosphère n'est pas isotherme

Dans la troposphère, la température décroît linéairement avec l'altitude : $T(z) = T_0 - \Gamma z$, avec $T_0 = 288\,\mathrm{K}$ et $\Gamma = 6{,}5\,\mathrm{K\cdot km^{-1}}$. L'air est un gaz parfait de masse molaire $M = 29{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $g = 9{,}81\,\mathrm{m\cdot s^{-2}}$.

Q-1) Établir l'équation différentielle vérifiée par $P(z)$ et montrer que $P(z) = P_0\left(1 - \frac{\Gamma z}{T_0}\right)^\alpha$ avec $\alpha = \frac{Mg}{R\Gamma}$. Calculer α.

Q-2) Calculer $\frac{P}{P_0}$ à $5\,\mathrm{km}$ dans ce modèle et dans le modèle isotherme à T_0. Commenter.

Q-3) Retrouver le modèle isotherme dans la limite $\Gamma \to 0$.

Q-4) Peut-on encore interpréter $n^*(z)$ par un simple facteur de Boltzmann $\mathrm{e}^{-mgz/k_B T}$? Pourquoi ?

EXERCICE 13 Enrichissement de l'uranium par ultracentrifugation

L'hexafluorure d'uranium UF_6 gazeux contient les isotopes ^{235}U et ^{238}U ; les masses molaires correspondantes de UF_6 sont $M_5 = 349{,}03\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ et $M_8 = 352{,}04\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$. Le gaz, à $T = 300\,\mathrm{K}$, est placé dans un cylindre de rayon R_c tournant à la vitesse angulaire ω autour de son axe, avec une vitesse périphérique $v = \omega R_c = 600\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$. On néglige la pesanteur.

Q-1) Justifier que, dans le référentiel du cylindre, une molécule de masse m possède l'énergie potentielle $E_p = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$. En déduire la loi $n^*(r)$ pour chaque espèce.

Q-2) On note $\eta(r) = \frac{n_5^*(r)}{n_8^*(r)}$. Montrer que $\frac{\eta(0)}{\eta(R_c)} = \exp\left(\frac{(M_8 - M_5)v^2}{2RT}\right)$ et calculer ce facteur de séparation.

Q-3) L'uranium naturel contient $0{,}72\,\%$ de ^{235}U ; les réacteurs utilisent un combustible à $4\,\%$ environ. Évaluer le nombre d'étages de séparation successifs nécessaires (en supposant qu'un étage réalise le facteur précédent sur le rapport η). Commenter.

Q-4) Pourquoi la séparation serait-elle bien plus difficile avec la pesanteur seule ?

EXERCICE 14 Colonne de gaz et suspension de nanoparticules

Un tube vertical de hauteur $h = 2{,}00\,\mathrm{m}$, fermé, contient du dioxyde de carbone ($M = 44{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) en équilibre à $T = 300\,\mathrm{K}$, sous une pression moyenne voisine de $1\,\mathrm{bar}$.

Q-1) Calculer la différence relative de pression entre le bas et le haut du tube. Commenter l'hypothèse usuelle de pression uniforme dans un récipient.

Q-2) Calculer l'énergie potentielle moyenne de pesanteur d'une molécule (origine au bas du tube) et la comparer à $k_B T$.

Q-3) On remplace le gaz par une suspension de nanoparticules d'or de rayon $20\,\mathrm{nm}$ dans l'eau ($\rho_{or} = 19{,}3 \times 10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$). Calculer H. La suspension est-elle homogène sur la hauteur du tube ? sur $1\,\mathrm{cm}$?